

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

⑪ 2.003.264

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public
de la demande 7 novembre 1969.
⑤1 Classification internationale C 09 j 3/00//C 08 g 1/00; C 09 j 15/00.
②1 Numéro d'enregistrement national 69 06048.
②2 Date de dépôt 5 mars 1969, à 15 h 15 mn.
⑦1 Déposant : Société dite : FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT VORMALS
MEISTER LUCIUS & BRÜNING. Société par actions, résidant en République Fédérale
d'Allemagne.

Mandataire : Jean Casanova, Ingénieur-Conseil.

⑥4 Colle fusible à base de polyacétals.

⑦2 Invention :

⑩0 Priorité conventionnelle :

⑩2 ⑩3 ⑩1 *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 5 mars 1968,
n° P 17 19 125.2 au nom de la demanderesse.*

On connaît des matières à coller très plastiques, tenaces et solides mais non collantes à la température ambiante, colles que l'on fait fondre par chauffage et que l'on applique, à l'aide de dispositifs appropriés, sur les surfaces à coller. Une fois que les surfaces ont été jointes, la colle se refroidit et l'on obtient un collage ferme de ces surfaces. Le refroidissement étant rapide, les colles fusibles permettent de travailler très vite.

Pour le collage du papier, des textiles et du cuir 10 on a déjà proposé des polyesters. En variant, respectivement, les acides dicarboxyliques ou les glycols de ces polycondensats, il est possible de préparer la colle fusible la mieux appropriée aux surfaces en question. De même, on obtient de bons résultats avec des copolyesters qui ont été 15 fabriqués avec plusieurs acides carboxyliques.

Comme colles fusibles, on utilise aussi, dans divers domaines, des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, ce qui permet, en variant le rapport des comonomères, de préparer une colle fusible répondant à un problème de collage 20 donné.

Les polymères cités dans les deux alinéas précédents ont cependant un inconvénient : les groupes esters qui se trouvent respectivement dans la chaîne principale ou dans les chaînes latérales ne résistent pas aux alcalis. On a alors des 25 collages qui ne résistent pas aux lavages alcalins, ce qui est grave surtout dans le domaine des textiles.

On sait aussi, par le brevet anglais N° 1 068 980, que les copolymères du trioxanne, de 0 à 10% en poids d'éthers cycliques et de 0,5 à 20% en poids d'éthers cycliques contenant du fluor adhèrent bien aux métaux.

Or, la demanderesse a trouvé des colles fusibles pour textiles, papier et bois, colles qui sont constituées d'homopolymères du formaldéhyde ou du trioxanne, portant des groupes terminaux éthérifiés ou estérifiés, ou de copolymères 35 du formaldéhyde ou du trioxanne avec des éthers cycliques, des acétals cycliques et/ou linéaires et/ou des alkyl-glycidyl-formals des éthers diglycidyliques de polyglycols ou des bis (alcano-triol)-triformals.

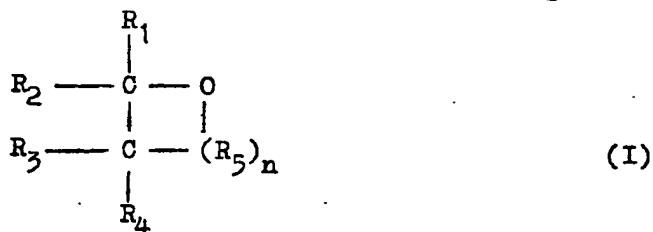
Les homopolymères et copolymères du formaldéhyde ou 40 du trioxanne sont des polyacétals qui non seulement ont une

bonne fluidité mais encore et surtout ont un bonne résistance aux alcalis et aux solvants. D'un part la bonne fluidité est déterminante pour une répartition rapide et régulière de la colle au cours de l'opération de fusion, d'autre part la 5 bonne résistance aux alcalis et aux solvants est particulièrement avantageuse lorsque les polyacétals sont appliqués au collage de textiles. La colle fusible n'est affectée ni par le procédé de nettoyage chimique, ni par le lavage avec un milieu alcalin. Les polyacétals peuvent cependant servir 10 aussi de la même manière, au collage du bois et du papier.

On entend, par polyacétals, conformément à l'invention, non seulement des homopolymères du formaldéhyde ou du trioxanne, dont les groupes terminaux OH ont été rendus stables à la dégradation par leur estérification et leur éthérification, mais encore leurs copolymères et leurs terpolymères.

Comme comonomères pour le trioxanne on utilise, en premier lieu, des éthers cycliques et des acétals cycliques. On entend par là des composés répondant à la formule générale (I)

20



25 dans laquelle

n est égal à 0 ou a les significations indiquées ci-dessous dans la définition de R_5

R_1 à R_4 sont identiques ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyles éventuellement halogénés et

30 R_5 représente soit un groupe méthylène ou oxyméthylène pouvant porter, l'un comme l'autre, un radical alkyle ou halogéno-alkyle, n étant alors un nombre entier de 1 à 3, soit un groupe $-(O-CH_2-CH_2)_m-OCH_2-$, n étant alors égal à 1 et m étant un nombre entier de 1 à 3.

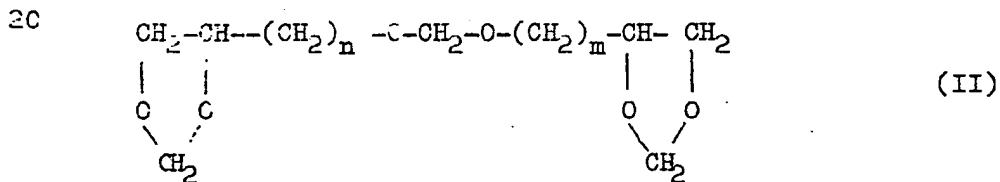
35 Les groupes alkyles qui viennent d'être mentionnés contiennent de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence de 1 à

3, et peuvent porter comme substituants de 0 à 3 atomes d'halogène, de préférence de chlor. On utilise, de préférence, des éthers cycliques ayant de 3 à 5 maillons dans le cycle, ou les acétals cycliques, particulièrement des formals 5 cycliques ayant de 5 à 9 maillons dans le cycle.

Comme éthers cycliques, conviennent bien l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et l'épichlorhydrine; comme acétals cycliques on utilise de préférence le dioxolanne-1.3 (ou formal du glycol), le trioxocanne-1.3.6 (ou formal du 10 diglycol) et le 4-chlorométhyl-dioxolanne.

Enfin, conviennent également les formals linéaires d'α.ω-diols à longue chaîne, par exemple le dioxépanne-1.3 (ou formal du 1.4-butane-diol) et le dioxonanne-1.3 (ou formal du 1.6-hexane-diol).

15 Comme tercomposantes on utilise, de préférence, des composés susceptibles de modifier la fluidité du polyacétal obtenu, par exemple des alkyl-glycidyl-formals, des éthers diglycidyliques de polyglycols et des bis(alcane-triol)-triformals répondant à la formule (II)



25 dans laquelle n et m sont des nombres entiers de 3 à 9, de préférence de 3 à 4, c'est-à-dire des composés ayant un groupe formal linéaire et deux groupes formals cycliques. Comme bis(alcane-triol)-triformals on utilise, de préférence, le triformal dérivant du 1.4.5-pentane-triol et celui du 1.2.6-30 hexane-triol.

La proportion de la ou des co-composantes des copolymères du trioxanne est comprise entre 1 et 60% en poids, de préférence entre 1 et 30, par rapport à la quantité totale des composantes.

35 En variant la proportion des co-composantes, on peut régler le point de fusion et d'autres propriétés importantes pour l'opération de collage à l'état fondu, par exemple la manière dont varie la "viscosité fondu" en fonction de la pression et l'affinité à l'égard des matériaux à coller, de 40 façon à obtenir la colle la mieux adaptée aux surfaces à joindre.

BAD ORIGIN

La proportion de tercomposante des polymères du trioxanne est comprise entre 0,05 et 5% en poids, de préférence entre 0,05 et 1, par rapport à la quantité totale des composantes. Pour le collage de textiles, du papier et du bois 5 on peut obtenir, en variant la proportion de la tercomposante, un produit qui possède les propriétés de fluidité désirées dans le cas particulier envisagé.

Les polyacétals utilisés conformément à l'invention ont des poids moléculaires compris entre des limites très 10 éloignées. C'est ainsi qu'on obtient par exemple de très bons résultats avec des polyacétals de poids moléculaire compris entre 50 000 et 200 000, de préférence entre 50 000 et 100 000. Même avec des poids moléculaires de 5 000 et 50 000, surtout si les colles sont constituées de copolymères ayant 15 des teneurs en comonomères supérieures à 20% en poids, on peut obtenir de bons collages.

Pour le collage de textiles on applique de 10 à 150 grammes de polyacétal, de préférence de 10 à 80, par m^2 et on effectue ensuite le collage proprement dit par chauffage. Il 20 est bon que la température de chauffage sous pression ("repassage") dépasse de 20 à 50°C la température de fusion du polyacétal utilisé, elle doit donc être comprise entre 40 et 250°C. Afin que le tissu soit mouillé au mieux, l'endroit à coller doit être soumis à la température de repassage pendant 25 10 à 120 secondes, de préférence 30 à 90.

Pour être utilisé comme colle fusible le polyacétal peut également se trouver sous forme d'un fil ou d'une baguette, mince et souple, dépourvu de support. On effectue alors, dans les conditions de travail décrites ci-dessus, un collage continu 30 du papier, du bois et de textiles.

Le collage du papier se fait de la même manière que dans le cas des textiles, avec des polyacétals pratiquement insolubles à la température ambiante. En augmentant la proportion de co-composante dans le polyacétal, on peut obtenir 35 un produit qui soit soluble, à la température ambiante, dans des solvants volatils, par exemple dans des hydrocarbures chlorés. Une bonne façon d'opérer, dans ce cas, consiste à appliquer une telle solution sur les surfaces de papier que l'on désire coller. Après évaporation du solvant, il reste 40 sur le papier une pellicule de polyacétal qui n'est nullement

BAD ORIGINAL

collante à la température ambiante (pas d'adhérence à contact entre les feuilles). On obtient une collage en chauffant aux températures de repassage les surfaces de papier ainsi traitées, températures qui sont supérieures de 20 à 50°C au point 5 de fusion du polyacétal. Le collage entre deux pièces de papier que l'on peut ainsi réaliser, est une union que l'on ne peut détruire qu'en déchirant ou en coupant le papier. Le temps de repassage est compris, ici aussi, entre 30 et 90 secondes.

L'épaisseur de la pellicule de polyacétal à la surface du 10 papier est de 20 à 200 microns, de préférence de 50 à 150.

Il faut entendre par papier les diverses sortes de papier commerciales, par exemple le papier Kraft à la soude, écrù ou blanchi, le papier à écrire et le carton.

Pour le collage du bois, on chauffe, par exemple, 15 un copolymère de 60% en poids de trioxanne et de 40% en poids de dioxolanne à 180°C dans l'appareil de fusion d'une machine à encoller les lisières. L'application de la colle fusible sur le bois se fait au rouleau. La baguette de lisière peut être un lamellé de bois de placage ou un stratifié. La pièce 20 d'œuvre collée peut être travaillée immédiatement. La colle fusible peut être maintenue à 180°C pendant un jour de travail sans décomposition.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention, sans toutefois la limiter.

25 EXEMPLE 1 :

On répartit uniformément, sur une surface de 140 cm² de toile, 1 g d'un copolymère de 98% en poids de trioxanne et 2% en poids d'oxyde d'éthylène (viscosité réduite $\eta_{\text{réd.}} = 0,78$, mesurée à 140°C sur une solution dans de la butyrolactone de 30 concentration $c = 0,5 \text{ g}/100 \text{ ml}$). On comprime, pendant 60 secondes, à une température de repassage de 220°C, une pièce de toile de la même grandeur sur la surface saupoudrée du polyacétal. On obtient un collage qui supporte, sans altérations, un lavage normal (pH : 7 à 10; température = 100°C) et un nettoyage chimique (solvant:thichloréthylène; température = 87°C).

EXEMPLE 2 :

On procède comme à l'exemple 1, mais en utilisant, comme polyacétal, un copolymère de 70% en poids de trioxanne et de 30% en poids de dioxolanne ($\eta_{\text{réd.}} = 0,88$). On obtient,

à une température de repassage de 170°C et avec un temps de repassage de 60 secondes, le même collage que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 3 :

On procède comme à l'exemple 1, mais en utilisant, 5 comme polyacétal, un terpolymère de 97,5% en poids de trioxanne, de 2% en poids d'oxyde d'éthylène et de 0,5% en poids de tri-formal dérivant de l'hexane-triol ($\eta_{\text{rédu.}} = 0,67$). On obtient, à une température de repassage de 220°C et avec un temps de repassage de 60 secondes, le même collage que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 4 :

On répartit régulièrement, sur une surface de 100 cm² de papier Kraft à la soude écrue, 500 mg d'un polyformaldéhyde dont les groupes terminaux sont acétalisés ($\eta_{\text{rédu.}} = 0,82$). On comprime ensuite, à une température de repassage de 220°C 15 et pendant 60 secondes, une feuille de papier Kraft à la soude écrue de la même grandeur sur la surface de papier saupoudrée. Lorsque c'est le côté toile métallique du papier utilisé (côté qui est tourné vers la table de la machine à papier) qui est collé selon la technique décrite, on obtient une union entre 20 les deux feuilles de papier qui ne peut être détruite que par déchirure ou clivage du papier.

EXEMPLE 5 :

On procède comme à l'exemple 4 mais en utilisant, comme polyacétal, un terpolymère de 97,95% en poids de trioxane, 25 de 2% en poids d'oxyde d'éthylène et de 0,05% en poids d'éther diglycidyle du 1.4-butane-diol ($\eta_{\text{rédu.}} = 0,78$). On obtient le même collage que dans l'exemple 4.

EXEMPLE 6 :

On procède comme à l'exemple 4 mais en utilisant, 30 un terpolymère de 60% en poids de trioxanne, de 35% en poids de 1.3-dioxolanne et de 5% en poids de formal du 1.4-butane-diol ($\eta_{\text{rédu.}} = 0,71$). On obtient, à une température de repassage de 150°C et avec un temps de repassage de 60 secondes, le même collage que dans l'exemple 4.

EXEMPLE 7 :

On applique sur le côté toile métallique d'un papier Kraft à la soude écrue, une solution à 10% en poids d'un copolymère de 50% en poids de trioxanne et de 50% en poids de 1.3-dioxolanne ($\eta_{\text{rédu.}} = 0,89$) dans du chlorure de méthylène de

manière à former, après évaporation du solvant, une pellicule de 50 à 150 microns d'épaisseur. Après avoir repassé le papier ainsi traité à 150°C pendant 60 secondes on obtient un collage que l'on ne peut détruire qu'en déchirant ou en clivant le papier.

On obtient un collage de même qualité par traitement avec une pince de scudage pour feuilles.

BAD ORIGIN

REVENDICATIONS

1.- Des colles fusibles pour textiles, papier et
bcis, colles qui sont constituées d'homopolymères du formal-
déhyde ou du trioxanne, à groupes terminaux éthérifiés ou
5 estérifiés, ou de copolymères du formaldéhyde ou du trioxanne
avec des éthers cycliques, des acétals cycliques et/ou liné-
aires et/ou des alkyl-glycidyl-formals, des éthers diglycidy-
liques de polyglycols ou des bis(alcane-triol)-triformals.

2.- Un procédé de collage de textiles, du papier
10 et du bois à l'aide de colles fusibles, caractérisé en ce qu'on
utilise, comme colles fusibles, des homopolymères du formaldé-
hyde ou du trioxanne, à groupes terminaux éthérifiés ou esté-
rifiés, ou des copolymères du formaldéhyde ou du trioxanne avec
des éthers cycliques, des acétals cycliques et/ou linéaires
15 et/ou des alkyl-glycidyl-formals, des éthers diglycidyliques de
polyglycols ou des bis(alcane-triol)-triformals.

BAD ORIGINAL